

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К. И. Сатпаева

Институт химических и биологических технологий

Кафедра химической технологии органических веществ и полимеров

Кеңесова Дана Қалаубекқызы

«ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ
ДЛЯ ОБЕССЕРИВАНИЯ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»

Дипломная работа

по образовательной программе 5В072100 – Химическая технологии
органических веществ

Алматы 2019

СЭТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТИ



КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ПОЛИМЕРОВ

Допущен к защите
Заведующая кафедрой ХТОВиП

Д.х.н., проф.

 Г.Ж.Елигбаева

«17» 05 2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ СПЛАВОВ
АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ОБЕССЕРИВАНИЯ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО
СЫРЬЯ»

по образовательной программе 5В072100 – «Химическая технология
органических веществ»

Выполнила выпускница



Д. К. Кенесова

Научный руководитель



д.х.н., проф. Г.И. Бойко

Алматы 2019

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыс 29 беттен, 7 бөлімдерден, 7 суреттерден, 7 кестелерден, 46 көз әдіебеттердерден тұрады.

Кілт сөздері: күкірт, күкіртсіздендіру, ауыр мұнай қалдығы, энергия жинақтайтын заттар, белсенді алюминий қорытпалары, тұзсыздандыру, мазут, гудрон

Дипломдық жұмыстың мақсаты: алюминийдің белсендірілген қорытпалары негізінде жаңа буындағы энергия жинақтайтын заттары (ЭЖЗ) бар композициялық құрамдарды пайдалана отырып мазут пен гудронды десульфуризациялаудың жетілдірілген әдістерін әзірлеу.

Жұмыс міндеттері: ауыр көмірсутекті шикізатты (АКСШ) тұзсыздандыру әдістерін зерттеу; алюминийдің белсендірілген қорытпалары негізінде ЭЖЗ қолдану арқылы АКСШ тұзсыздандыру әдісін әзірлеу; белгілі тұзсыздандыру тәсілдерімен әзірленген әдістің тиімділігіне салыстырмалы талдау жүргізу.

Пайдаланылған әдістер мен аппаратура: механикалық қоспалардың, күкірттің және судың құрамын анықтау үшін АКСШ тұзсыздандырғанға дейін және одан кейін мұнайды талдаудың заманауи аспаптық әдістері: Х5М түтікше пеші, ПМ-12М2 муфельді пеші, Дрексельдің жуу аппараттары және т.б.

Алынған жұмыс нәтижелері және оларды практикалық пайдалану: "АМӨЗ" ЖШС және "ПМХЗ" ЖШС құрылымдық-топтық талдау (гудрон мен мазут) жүзеге асырылды, құрамында белсендірілген алюминий қорытпалары, Органикалық еріткіштер мен су бар композициялық құрамдарды пайдалана отырып, АКСШ-ны тұзсыздандыру әдісі әзірленді.

Құрамында энергоаккумуляторлық заттар бар композициялық құрамдарды қолдану арқылы алюминийдің белсендірілген қорытпасы негізінде гудрондағы Күкірт пен түсті металдардың құрамын айтарлықтай төмендетуге болады.

РЕФЕРАТ

Дипломная работа состоит из 29 страниц, 7 разделов, 7 рисунков, 7 таблиц, 46 источников.

Ключевые слова: сера, обессеривание, тяжелый нефтяной остаток, энергоаккумулирующие вещества, активированные сплавы алюминия, обессеривание, мазут, гудрон

Цель дипломной работы: разработка усовершенствованных методов десульфуризации мазута и гудрона с использованием композиционных составов, содержащих энергоаккумулирующие вещества (ЭАВ) нового поколения на основе активированных сплавов алюминия.

Задачи работы: изучение методов обессеривания тяжелого углеводородного сырья (ТУВС); разработка метода обессеривания ТУВС с использованием ЭАВ на основе активированных сплавов алюминия; проведение сравнительного анализа эффективности разработанного метода с известными способами обессеривания.

Использованные методы и аппаратура: современные инструментальные методы анализа нефти для определения содержания механических примесей, серы и воды до и после обессеривания ТУВС: трубчатая печь Х5М, муфельная печь ПМ-12М2, промывные аппараты Дрекслея и другие.

Полученные результаты работы и их практическое использование: Осуществлен структурно-групповой анализ (гудрона и мазута) ТОО «АНПЗ» и ТОО «ПНХЗ», разработан способ обессеривания ТУВС с использованием композиционных составов, содержащих активированные сплавы алюминия, органические растворители и воду.

Выявлено, что применением композиционных составов, содержащих энергоаккумулирующие вещества на основе активированного сплава алюминия можно значительно снизить содержание серы и цветных металлов в гудроне.

ABSTRACT

Diploma work consists of 29 pages, 7 chapters, 7 figures, 7 tables, 46 sources.

Key words: sulfur, desulfurization, heavy oil residue, energy accumulating substances, activated aluminum alloys, desulfurization, fuel oil, tar

The purpose of diploma work: the development of improved methods of desulfurization of fuel oil and tar using composite compositions containing energy-accumulating substances (EAS) of a new generation based on activated aluminum alloys.

Objectives of diploma work: to study methods for desulfurization of heavy hydrocarbons (HHSR); development of a method of desulfurization of HHSR with the use of EAS based on activated aluminium alloys; comparative analysis of the effectiveness of the developed method with the known methods of desulfurization.

Used methods and equipment: modern instrumental methods of oil analysis to determine the content of mechanical impurities, sulfur and water before and after desulfurization of HHSR: tubular furnace X5M, muffle furnace PM-12M2, Drexel's washing machines and others.

The results of the work and their practical using: a structural group analysis (tar and fuel oil) of LLP "AOGF" and LLP "POCF" was carried out, a method of desulfurization of HHSR using composite compositions containing activated aluminum alloys, organic solvents and water was developed.

It is revealed that the use of composite compositions containing energy-accumulating substances based on activated aluminum alloy can significantly reduce the content of sulfur and non-ferrous metals in tar.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
1 Основная часть. Использование активированных сплавов алюминия для обессеривания тяжелого углеводородного сырья	8
1.1 Сернистые соединения в тяжелом нефтяном остатке	8
1.2 Классификация способов обессеривания	9
1.2.1 Каталитическая гидроочистка	11
1.2.2 Окислительное обессеривание в жидкой фазе	11
1.2.3 Обессеривание мазута методом электродугового воздействия	12
1.3 Использование серы в промышленности	12
2 Экспериментальная часть	14
2.1 Исходные вещества и растворители	14
2.2 Энергоаккумулирующие вещества (ЭАВ)	15
2.2.1 Метод эффективного использования энергетически активных веществ	16
2.3 Методы подготовки гудрона к обработке ЭАВ	16
2.4 Методика определения общей серы	17
2.4.1 Подготовка прибора и проведение опытов	17
3 Основные результаты	19
3.1 ЭАВ – как решение проблемы обессеривания	19
4 Раздел охраны труда и техники безопасности	22
4.1 Пожарная безопасность	22
4.2 Хранение реактивов. Химическая устойчивость	23
5 Раздел экологии	25
Заключение	26
Список литературы	27

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы дипломной работы: в современных условиях наблюдается активное снижение качества нефти, как сырья, которое поступает на переработку, а также повышение экологических требований к качеству вторичных продуктов. Сера в нефти считается одной из более известных нефтяных нежелательных включений, которые встречаются равно как в сырье, так и в окончательных нефтепродуктах ее количество твердо регламентировано государственными стандартами. Кроме того, серосодержащие вещества считаются интенсивными каталитическими ядами для многочисленных процессов нефтепереработки, при их продолжительном влиянии отравление катализаторов приобретает непоправимый характер. В связи с этим, актуальным вопросом является решение одной из важных проблем – обессеривание товарных нефтяных продуктов [1].

Оценка современного состояния решаемой проблемы: сырая нефть большинства основных месторождений Республики Казахстан характеризуется большим содержанием серы и сернистых соединений.

В настоящее время производственная переработка нефти для получения разнообразного спектра видов топлив осложняется примесями, которые могут быть в товарной нефти, даже после первичной переработки.

Несмотря на все разнообразие предлагаемых технологий по десульфуризации нефтей и нефтепродуктов [2], на сегодняшний день эта проблема практически не решена. В ходе данной работы был разработан новый инновационный метод, который помогает провести обессеривание с наиболее высоким выходом серы из тяжелого углеводородного сырья.

Цель дипломной работы: разработка усовершенствованных методов десульфуризации мазута и гудрона с использованием композиционных составов, содержащих энергоаккумулирующие вещества нового поколения на основе активированных сплавов алюминия, органические растворители и воду.

Задачи дипломной работы: изучение методов обессеривания тяжелого углеводородного остатка (ТУВС); разработка метода обессеривания ТУВС с использованием ЭАВ на основе активированных сплавов алюминия; проведение сравнительного анализа эффективности разработанного метода с известными способами обессеривания.

Объект дипломной работы: тяжелое нефтяное сырье – гудроны и мазуты следующих нефтеперерабатывающих заводов: ТОО "Атырауский нефтеперерабатывающий завод" и ТОО "Павлодарский нефтехимический завод".

1 Основная часть

1.1 Сернистые соединения в тяжелом нефтяном остатке

Главной характеристикой, отвечающей за инструментальные свойства нефти-сырца, является наличие серы, которая по ГОСТу 51858-2002, составляет от сотых долей до 6% [1]. Согласно данному ГОСТу по количественному содержанию серы нефти разделяют на 3 основных класса: малосернистые, сернистые, высокосернистые [2].

Сернистые химические соединения по нефтяным фракциям находятся неравномерно. На самом деле их концентрация возрастает с увеличением значения температуры кипения. Отмечается [3], что в сравнение с прочими примесями, содержащиеся в тяжелых смолисто-асфальтеновых остатках нефтепереработки, сера в заметных количествах содержится и в дистиллятных нефтяных фракциях.

Чаще всего сера и её соединения в нефти-сырце и в нефтепродуктах присутствует в нижеперечисленных формах (таблица 1):

Таблица 1

Соединения серы в нефти [4].

№	Химическая формула	Название соединения
1	S	Сера элементарная
2	H ₂ S	Сероводород (газ)
3	R-SH	Меркаптановые соединения
4	R-S-R	Сульфиды
5	R-S-S-R	Дисульфиды
6	C ₄ H ₄ S	Тиофен и его гомологи
7		Сернистые высокомолекулярные соединения
8		Сложные соединения серы с азотом, кислородом и другими химическими элементами.

Сернистые соединения и простая сера содержатся в углеводородном исходном сырье только в растворенном виде. Присутствие в данной части меркаптановых соединений в совокупном числе серы и ее производных достигает 15% [3-8].

Сера в нефти и нефтепродуктах считается одной из более известных нежелательных включений. На рисунках 1 и 2 приведены основные сернистые соединения, содержащиеся в нефти и нефтепродуктах.

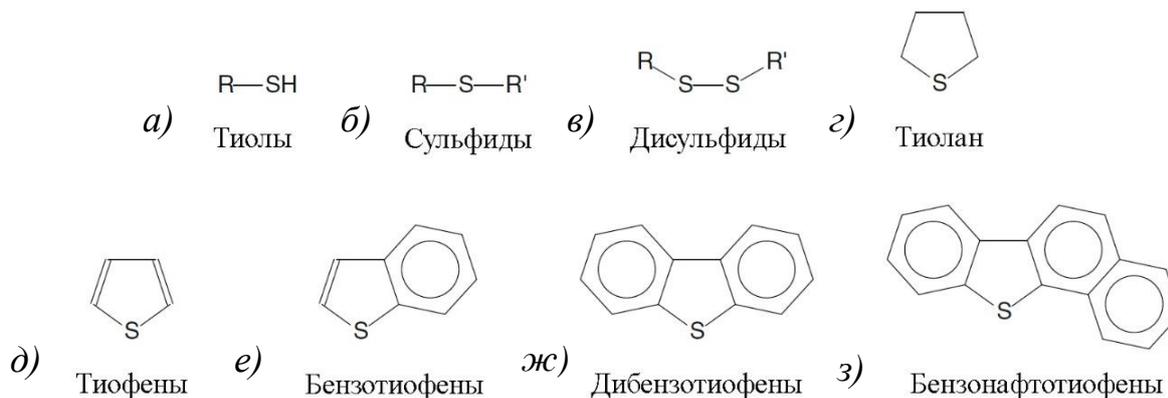


Рисунок 1. Структурные сернистые соединения в нефти: а) тиолы; б) сульфиды; в) дисульфиды; г) тиолан; д) тиофены; е) бензотиофены; ж) дибензотиофены; з) бензонафтотиофены. [3, 5-7]

Полициклические ССС присутствуют в керосиновых и дизельных фракциях, в простых масляных дистиллятах. Более возможными видами высокомолекулярных ССС являются соединения со следующими главными структурными элементами [5]:

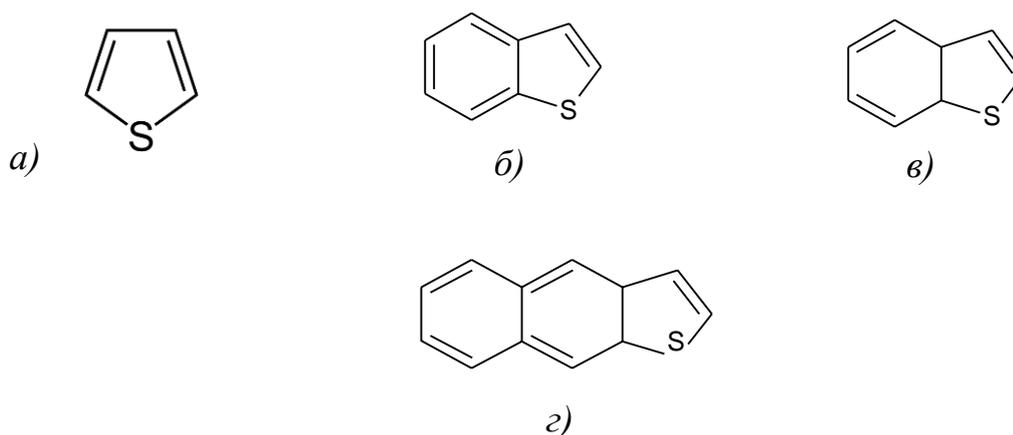


Рисунок 2. Ароматические ССС в углеводородном сырье: а) тиофен; б) бензотиофен; в) 2,3-дигидробензотиофен; г) нафтотиофен.

1.2 Классификация способов обессеривания

Значительное содержание сернистых и высокосернистых нефтей в глобальных запасах углеводородного сырья и непрерывное увеличение потребления продуктов их переработки, создает проблему при разработке новых экономически эффективных технологий переработки нефти [9].

Серосодержащие соединения негативно воздействуют на многочисленные эксплуатационные характеристики продуктов нефти: у машинных бензинов уменьшается стойкость, чувствительность к присадкам, возрастает восприимчивость к нагарообразованию и коррозионная

агрессивность. Серосодержащие вещества кроме того считаются интенсивными каталитическими ядами для многочисленных процессов нефтепереработки, при их продолжительном влиянии отравление катализаторов приобретает непоправимый характер [10].

Очистка от серосодержащих продуктов берет начало еще на промыслах. Согласно имеющейся технологии устранение сероводорода, как правило, выполняется совместно с газом при сепарации. Если остаточное содержание сероводорода, после сепарации, превосходит установленные нормативы, нужно дополнительно очистить нефть от сероводорода и легких меркаптанов [11].

Очистка от серы выполняется с использованием способов, которые показаны в таблице 2:

Таблица 2

Классификация способов очистки от серы

Способы обессеривания	Методы, содержащиеся в способах
Способы, базирующие на разрушении сераорганических соединений и извлечении их из топлив:	Адсорбционно-каталитическое десульфирование нефтяных фракций в присутствии адсорбентов и катализаторов;
	Обессеривание нефти и нефтепродуктов с помощью микроорганизмов;
Способы избирательного извлечения органических соединений серы с очисткой нефтяных фракций, проводимые одновременно:	Экстракционные методы;
	Способы окислительного десульфирования.

Целью обессеривания считается уменьшение выбросов оксидов серы в атмосферу, образующиеся при сжигании сернистых соединений. Еще один из недостатков наличия серы в составе нефтяного остатка – то, что сера является ядом для катализаторов процессов переработки нефти. Удаление серы также улучшает качество товарных топлив [12].

Главным промышленным процессом обессеривания – каталитическое гидрооблагораживание, в котором сернистые соединения разрушаются, образуя H_2S , а углеводородная часть молекул сырья регенерируется и сохраняется в составе целевых жидких продуктов. Однако процессы гидрообессеривания достигли максимума своей эффективности и доводят содержание серы в нефтепродуктах до 50 ppm и ниже. Чтобы еще снизить с помощью гидроочистки требуется больше экономических затрат [13].

Анализ литературных данных [12-15] свидетельствует, что наиболее применяемыми способами выделения сераорганических соединений являются окисление различными окислителями, адсорбция на силикагеле и оксиде алюминия, серноокислотная и щелочная экстракция, также другие каталитические методы, как гидроочистка и биодесульфуризация [14].

Значительными недостатками этих способов можно считать малая

производительность устройств, низкий коэффициент использования сырья и нерентабельность при реализации их для крупнотоннажных производств [15].

1.2.1 Каталитическая гидроочистка

Во время проведения каталитической гидроочистке сернистые соединения извлекаются из нефти благодаря молекулярному присоединению к водороду. На промежуточной стадии нужно убрать сероводород из сырья, которое принято очистить, и уже потом преобразовывать его в водород и серу.

Согласно источникам [16] перспективными считаются способы «мягкого» избирательного обессеривания (биосульфуризации), в результате которых выполняется выборочное исключение сернистых соединений. Прочие элементы нефти остаются в неизменном виде. Следует заметить, что определенные виды грибов могут удалить до 80% сернистых соединений. Для промышленного применения предпочтителен способ очистки, когда проводится окисление гидропиридоксидами сераорганических соединений [17]. Метод позволяет проводить выборочную очистку. В этом случае скорость протекания процесса довольно высока. Процесс обессеривания осуществляют в щелочной среде, которая нуждается в еще дополнительной обработке.

Перечисленные способы десульфуризации [16-17], не охватывают все известные технические решения. Имеются и альтернативные методы [18-20], каждый из которых обладает своей результативностью и характеризуется конкретной нагрузкой на окружающий мир. Они не получили широкого использования в нефтеперерабатывающей индустрии.

1.2.2 Окислительное обессеривание в жидкой фазе

Заключается в переходе сульфидной серы в сульфоновую с дальнейшим удалением разными методами (экстракция полярными растворителями, адсорбция). Окислительные способы можно использовать с целью очищения, как простых нефтяных фракций, так и средних и тяжелых дистиллятов. Более распространенным окислителем считается H_2O_2 , который применяется в комбинации с соединениями переходных металлов с целью повышения его окислительной способности. Однако, целостного универсального способа, практического с целью очищения, как от сульфидной, так и меркаптановой серы, до сих пор пока не найдено [18].

Поэтому в настоящее время важной проблемой считается создание новых технологий сераочистки, характеризующихся:

1) наименьшей в сравнении с имеющимися технологиями степенью вредоносного влияния на окружающую среду, в частности, уменьшением объемов жидких слоев и выбросов в атмосферу;

2) усовершенствованием экономических характеристик процессов окислительной демеркаптанализации, сопряженных с потерями легких фракций в виде паров, отступающих с отработанным воздухом и сжигаемых на факеле;

3) отсутствием негативного воздействия на другие характеристики сырья, в частности, снижением октанового числа бензиновых фракций вторичных процессов и цетанового числа дизельных фракций [19].

1.2.3 Обессеривание мазута методом электродугового воздействия

Благодаря способу электродугового воздействия определена групповая структура мазута и его сераорганических соединений методами, к которым относятся ИК-, УФ-, ПМР-, масс-спектрокопии и йодометрическая потенциометрия. Выявлено то, что сераорганические соединения в основном показаны тиофенами и их производными. Кроме того определено то, что в зоне электродугового воздействия совершается изменение физико-химических свойств и усовершенствование рабочих свойств мазута, в результате протекания местного высокотемпературного крекинга сераорганических соединений с образованием сероводорода. Опытным путем определено то, что электродуговая обработка дает возможность значительно усовершенствовать эксплуатационные свойства мазута [20].

1.3 Использование серы в промышленности

Для нефтехимического производства разделы каучуков, целлюлозно-бумажной индустрии, пластиков, горнорудной индустрии не важен сам процесс удаления серы. Для мелкотоннажных компаний, которые отвечают за производство химикатов и красителей устанавливают невысокую престижность для удаления и сбыта продуктов утилизации серы [21].

Кроме устоявшихся частей использования серы, имеются и формирующиеся крупнотоннажные разделы – материалы для работ в строительстве, в числе которых составы для веществ, которые используются в асфальто-бетонных работах, эти же смеси на серно-битумном основании, составы для бетонных смесей, серобетон [22]. Другой сектор использования серы и серной кислоты – агрохимия. На 90% под ней принимаются ресурсы защиты растений – фунгициды, гербициды, инсектициды и прочие. Согласно различным анализам обширный рынок средств агрохимии начисляет от 2,8 до 3,4 млн. тонн. Данный сектор считается мелкотоннажным, так как изготовление средств разделено на 10 производителей на каждую независимую страну. Вместе этим стоит

выделить рынок товаров серной кислоты. Главный товар в данной сфере производится благодаря сырью из цветной металлургии и НПЗ из выделяющихся газов – серная кислота и ее используемые производные [23].

На рисунке 3 указана структура потребления серы.

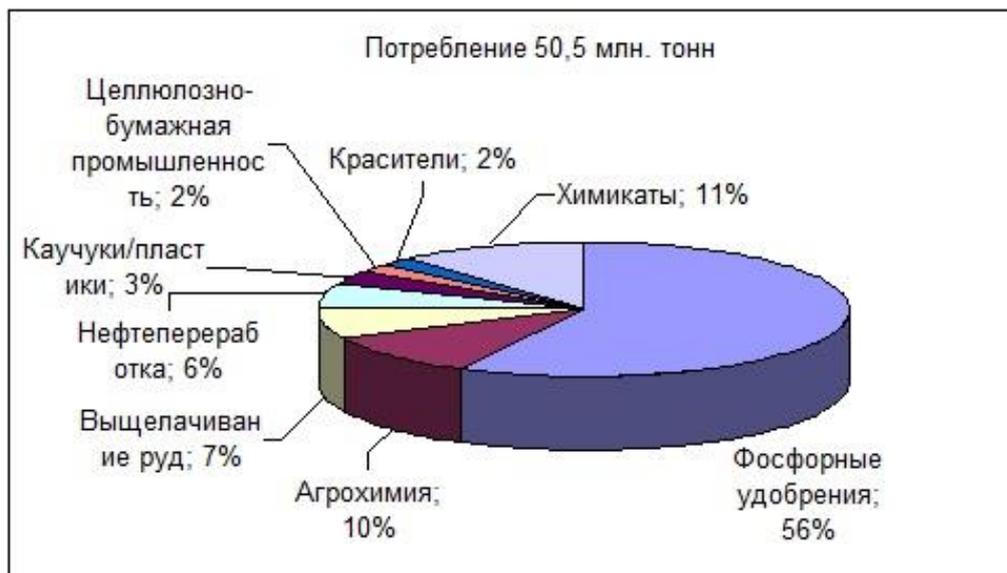


Рисунок 3 - Структура потребления серы на мировом рынке

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества и растворители

Бензол, молярная масса - 78 г/моль. Жидкость без цвета и со специфичным острым запахом. Температура плавления = 5,5 °С, температура кипения = 80,1 °С, плотность = 0,879 г/см³, молярная масса = 78,11 г/моль. Как и ненасыщенные углеводороды, бензол горит, выделяя сильно коптящееся пламя. Формирует взрывоопасные смеси с воздухом, реагирует с эфиром, бензином и другими органическими растворителями, с водой формирует азеотропную смесь с температурой кипения 69,25 °С (91 % бензола). Растворимость в воде 1,79 г/л (при 25 °С) [24].

Гексан, молекулярная масса - 84 г/моль. Жидкость без цвета и со слабым запахом (похожим по этим физическим параметрам на дихлорэтан). Показатель преломления $n_{20D} = 1,37506$ [25].

Нефрас С4-155/200 или растворитель Стоддарда или более известный, как Уайт Спирит использовали без дополнительной очистки [26]. Плотность при 20 °С не более 0,795 г/см³, начинает кипеть при температуре не выше 165 °С, выкипает в пределах 155(160) — 200 °С, содержание серы не более 0,025 % (для чистого Уайт-спирита) [27]. При этом массовая доля ароматических углеводородов не должна превышать 16 % по ГОСТу 3134-78.

Растворитель 646 представляет собой жидкую смесь, состоящую из толуола (50%), этанола (15%), бутанола (10%), порою из амилацетата (10%), ацетона (7%), этилцеллозалив (моноэтиловый эфир этиленгликоля, 8%). Его температура кипения составляет 59° С, а плотность – 0,87 г/см³ [28].

После проведенных практических экспериментов, было принято решение об использовании смеси органических растворителей, состоящих из гексана и бензола.

В качестве сырья были использованы тяжелые нефтепродукты, гудрон и мазут ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» и «Атырауский нефтеперерабатывающий завод», с содержанием серы в исходном сырье 1,03%.

Гудрон образуется при отгонке из нефтяного остатка под вакуумом фракций, которые выкипают при 450—600 °С [29]. Выходной процент гудрона составляет от 10 до 45 % от массы нефти. Данный нефтепродукт представляет собой вязкую жидкость, в некоторых случаях асфальтоподобный продукт с явным сверкающим изломом и черного цвета. Зольность гудрона менее 0,5 % [30]

Стоит отметить, что именно в данном тяжелом нефтяном продукте фокусируется абсолютно все имеющиеся в нефти металлы: так, содержание ванадия может достигает 0,046 %, никеля — 0,014 %.

Плотность гудрона составляет от 0,95 до 1,03 г/см³, коксуемость от 8 до 26 % по массе, температура плавления 12—55 °С, температура вспышки от 290—350 °С в зависимости от природы нефти и степени выделения газойлевых фракций [31, 32].

Мазут имеет вид жидкого продукта темно-коричневого цвета, выделяется из нефти или вторичных нефтепродуктов, которые выкипают при 350 - 360°C [33].

Физико-химические характеристики мазута напрямую связаны химическим составом исходной нефти и степенью отгона дистиллятных фракций. Мазут характеризуется следующими физическими свойствами: вязкость 8—80 мм²/с (при 100 °С), плотность 0,89—1 г/см³ (при 20 °С), температура застывания 10—40°C, золы до 0,3 %, низшая теплота сгорания 39,4—40,7 МДж/моль [34, 35].

Принятое деление смолисто-асфальтеновых веществ в мазуте представлено в таблице 3.

Таблица 3

Сравнительный состав мазута вторичной переработки и нефти [35]

	Смолы	Асфальтены	Карбены и карбоиды
Малосернистая нефть	14,0	0,1	0,03
Мазут вторичной переработки	10,2	8,4	0,9

Зольность мазутов в большей степени определяется содержанием кислородсодержащих соединений, включающих катионы металлов. Соединения ванадия (в золе представлены пятиоксидом ванадия V₂O₅), Мазуты используются как горючее для паровых котлов, бойлерных установок и промышленных печей, с целью изготовления флотского мазута, тяжелого моторного горючего для крейцкопфных дизелей и бункерного топлива. Выход мазута достигает 50 % по массе в расчете на нефть. [36].

2.2 Энергоаккумулирующие вещества (ЭАВ)

Для обессеривания используется ЭАВ нового поколения на основе активированных сплавов алюминия.

Авторы работ [37-38] дают следующее определение энергоаккумулирующим веществам – это многократно восстанавливаемые из некоторых природных и искусственных соединений вещества, при определенных условиях отдающие аккумулированную в них энергию.

Важным свойством ЭАВ является способность разлагать воду с помощью потенциальной энергии, запасенной при восстановлении. Наиболее энергоемкими используемые в качестве ЭАВ являются бор, алюминий и кремний, объемные энергоемкости, которых составляют соответственно 137,27·10³; 82,86·10³; 71,42·10³ кДж/л – при взаимодействии с водой. Энергоемкость бора выше, однако, алюминий и кремний более распространены природе: алюминия в земной коре 7,45%, в литосфере- 8,8%, кремния- 26,0% и 27,6%, бора- 5·10⁻³ и 5·10⁻⁴% соответственно [39].

2.2.1 Метод эффективного использования энергетически активных веществ.

Энергеоаккумулирующие вещества являются альтернативным источником для получения водорода и решения проблем водородной энергетики.

В данной работе ЭАВ на основе активированного сплава алюминия были использованы для обессеривания тяжелых остатков нефтепереработки (гудрона и мазута) с их одновременной деметаллизацией.

Основным промышленным способом удаления серы, является каталитическое гидрообессеривание, при котором сернистые соединения разрушаются с образованием сероводорода, а углеводородная часть сырья регенируется и хранится в составе основных жидких продуктов. С использованием методов гидрооблагораживания удается довести содержание серы в составе нефтепродуктов до 50 ppm. Для достижения более низких значений серы в сырье требуются значительные финансовые расходы.

Более легкодоступными методами обессеривания тяжелого нефтяного сырья являются окисление различными окислителями, адсорбция на силикагеле и оксиде алюминия, сернокислотная и щелочная экстракция, а также каталитические методы: гидроочистка и биодесульфуризация. Однако, минусами всех этих способов считаются низкий коэффициент использования сырья, низкая эффективность устройств и убыточность при осуществлении их для крупномасштабных производств [39].

2.3 Методы подготовки гудрона к обработке ЭАВ

Подготовительный этап работы с тяжелым нефтяным остатком осуществляли по следующему порядку:

- 1) нагревание гудрона для изменения агрегатного состояния исходного сырья;
- 2) добавление смеси растворителей и воды в определенном соотношении;
- 3) нагревание смеси сырья и растворителей и использование магнитной мешалки и обратного холодильника;
- 4) фильтрация от механических примесей;
- 5) разделение нефтяной и водных фаз;
- 6) анализ водной и нефтяной части на наличие серы.

2.4 Методика определения общей серы

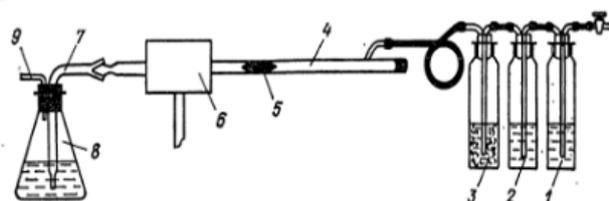
Содержание «общей серы» в нефтешламе определяют по ГОСТ1437-56 методом сжигания в трубке. Метод рекомендуется для анализа нефти, масел и остаточных нефтепродуктов [40]. Метод достаточно прост, позволяет провести количественное разложение соединения при использовании навески анализируемого вещества (20-40 мг).

Прибор для сжигания навески нефтепродукта собирается по схеме (рисунок 4), закрывают свободный конец кварцевой трубки пробкой и проверяют всю систему на герметичность.

2.4.1 Подготовка прибора и проведение опытов

Промывные склянки 1-3 служат для очистки воздуха. В систему вакуума до абсорбера 8 должен быть включен реометр для измерения скорости просасывания воздуха. В абсорбер 8 перед сжиганием наливают 150 мл дистиллированной воды, 5мл перекиси водорода и 7мл 0,02 н. раствора серной кислоты. Для этого при закрытом кране на отводной трубке от промывной склянки 1 включают водоструйный вакуумный насос. Если система герметична, то ни в абсорбере, ни в промывных склянках не будет пробукливания пузырьков воздуха. После проверки на герметичность включают печь и вставляют в нее термопару так, чтобы спай ее находился в середине печи.

Схема прибора для определения серы методом сжигания в трубке на рисунке 3.



1-промывная склянка с раствором $KMnO_4$, 2-промывная склянка с 40%-ным раствором $NaOH$, 3-промывная склянка с ватой, 4-кварцевая трубка, 5-лодочка для навески, 6-электропечь, 7-соединительное кварцевое колено, 8-абсорбер, 9-трубка к вакуумному насосу

Рисунок 3.

Схема прибора для определения серы методом сжигания в трубке

Сущность метода заключается в сжигании навески нефтепродукта (гудрон, нефтешлам) при $900-950^{\circ}C$ в токе воздуха в кварцевой трубке, улавливании образующихся оксидов серы и объемном определении серы по количеству образовавшейся серной кислоты в поглотительном растворе:



В качестве улавливающего реагента применяют раствор перекиси водорода с серной кислотой. Раствор перекиси водорода с серной кислотой готовят путем добавления к 150мл дистиллированной воды 5 мл пергидроля и 7 мл приблизительно 0,02 н раствора серной кислоты. Титрование проводят точно 0,02 н раствором едкого натра. Для титрования применяют микробюретку.

В качестве индикатора применяется смесь 0,2 %-ного спиртового раствора метилового красного с 0,1 %-ным спиртовым раствором метилового синего в соотношении 1:1.

Для очистки воздуха применяют раствор марганцевокислого калия, 40%-ный раствор NaOH и гигроскопическую вату.

Лабораторная установка и опыты для определения общей серы в нефтепродуктах стандартным методом сжигания в трубке указаны на рисунке 4.

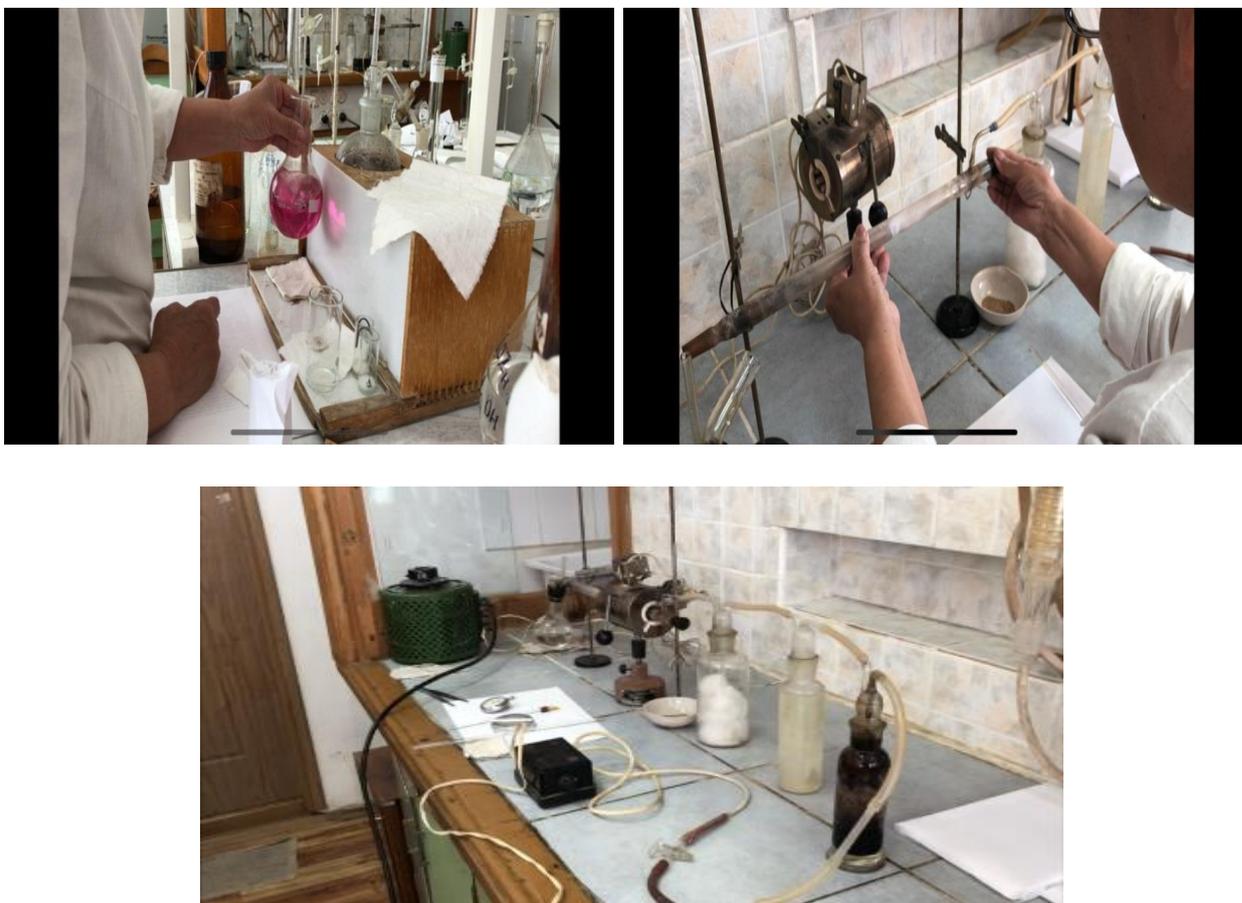


Рисунок 4.

а) опыты титрования; б) опыты для определения общей серы в нефтепродуктах стандартным методом сжигания в трубке; с) лабораторная установка.

3 Основные результаты

3.1 ЭАВ – как решение проблемы обессеривания

В качестве тяжелого нефтяного сырья и объектов исследований выбраны гудроны нефтеперерабатывающих заводов ТОО "Атырауский НПЗ" и ТОО "Павлодарский нефтехимический завод". В работе их осуществлен структурно-групповой состав [41], данная информации дает полную картину состояния тяжелого углеводородного сырья. Результаты исследования структурно-группового состава гудрона, определенные по ГОСТу 11851-85 приведены в таблице 4.

Таблица 4

Структурно-групповой состав гудронов ТОО "АНПЗ" и ТОО "ПНХЗ"

Заводы	Содержание, %					
	Парафины	Смолы	Асфальтены	сера	ванадий	никель
ТОО «АНПЗ»	0,9	27,44	55,0			
ТОО «ПНХЗ»	0,9	27,6	22,01	1,3	0,1811	0,1034

Данные в таблице 3 показывают, что гудрон ТОО "АНПЗ" содержит до 55,0% асфальтенов и 27,44% смол. Массовая доля асфальтенов в гудроне ТОО "ПНХЗ" достигает 22%, а смол-27,6%. Массовая доля парафинов в гудроне составляет 0,9%.

В дипломной работе проведены исследования по удалению серы из тяжелых остатков нефти ТОО ПНХЗ. с содержанием металлов: ванадия - 0,1811% , никеля - 0,1034% и серы – 1,03%.

Десульфурацию проводили двумя способами:

1) термогазохимической обработкой (ТГХО) композиционными соединениями, содержащими ЭАВ в смеси органических растворителей (бензол:толуол = 1: 1);

2) окислением гудрона каталитическим окислительным составом, содержащим пероксид водорода с концентрацией не менее 30 мас.% , превышающем в 2-6 раз по отношению к гудрону , гидроксиду натрия (0,1%).

Обработку гудрона термогазохимическим воздействием ЭАВ осуществляли при температуре 70-80⁰С в течение 1 часа.

Гудрон, предварительно нагретый, смешивали со смесью растворителей бензола и гексана при соотношении 1: 10, 1:30, 1:50 по весу, затем добавляли 100 мл кипяченой дистиллированной воды и ЭАВ. Реакция ЭАВ с водой экзотермическая, протекает с выделением тепла и водорода. По окончании реакции (водород перестает выделяться), содержимое реактора переносится на фильтрацию, где механические примеси отделяются и извлекаются из органического остатка. После фильтрации растворитель

отделяется от органической части в делительной воронке. Серасодержащие соединения растворяются в смеси органических растворителей, а металлы осаждаются на поверхности гидроксидов алюминия, образующихся при реакции ЭАВ с водой. Активированный сплав алюминия является альтернативным источником получения водорода, который участвует в процессе деструктивного гидрогенолиза тяжелых нефтяных остатков.

Окисление гудрона пергидролем осуществляли при перемешивании реакционной смеси на магнитной мешалке при температуре 40-50⁰С в течение 1 часа. По окончании реакции из реакционной смеси удаляли остатки окислительной композиции.

Результаты по десульфуризации гудрона ТОО "ПНХЗ" композиционными составами содержащими активированные сплавы алюминия приведены в таблице 5.

Таблица 5
Результаты по десульфуризации гудрона ТОО "ПНХЗ"

№ опыта	Растворители:	ЭАВ	Соотношение сырье/раств.	% содерж. серы после обработки	% содерж. серы в исходном сырье	Степень обессеривания, %
1	бензол+гексан	Rau	1:10	0,592	1,03	42,52
2		Rau	1:50	0,02	1,03	98,06
3		Rau	1:10	0,83	1,03	19,41
4		Al:сплав в Дарсе	1:5	0,86	1,03	16,5
5	Пергидроль	-	1:1	0,895	0,895	0

Содержание серы в сырье -1.03%, 100 мл пероксида, -20 г сырья, NaOH-0.5 г, ЭАВ-1 г

По данным таблицы 5 можно сделать следующее заключение: по первому способу десульфурация тяжелого углеводородного сырья зависит от соотношения растворителя и сырья. Содержание серы снижается с 1,03% до 0,02%, полная десульфурация, степень обессеривания достигает 98,06%, с применением композиционного состава, содержащего Rau-85, наблюдается при соотношении гудрона к растворителю 1:50. По второму способу при окислении гудрона смесью пергидроля с гидроокисью натрия степень обессеривания не превышает 16,5%.

Для изучения содержания металлов и неметаллов в образцах гудрона после ТГХО был привлечен рентгенофазовый анализ. Результаты приведены в таблице 6.

Исследование проводилось на приборе D8 Advance (Bruker), Cu K α -излучение, напряжение трубки 40 кВ, ток 40 мА. Обработка полученных данных дифрактограммы и расчет межплоскостных расстояний проводились

с использованием программного обеспечения EVA. Декодирование образца и поиск фазы выполнялись с использованием программы «Поиск / совпадение» с использованием порошковой дифрактометрической базы данных PDF-2 [42]. ЭАВ в ходе реакции с водой переходит в бемит, поэтому при рентгенофазовом анализе было обнаружено много кислорода.

Таблица 6

Содержание элементов (рентгенография) в гудроне ТОО «ПНХЗ» после термогазохимической обработки композиционными составами, содержащими активированные сплавы алюминия Раu-85[43]

Элементы	Содержание, %		
	1:10	1:30	1:50
O	58,476	56,263	55,758
Al	35,179	34,199	33,478
Ga	1,573	1,374	1,433
In	0,368	0,277	0,3
Sn	0,521	0,436	0,465
Si	0,089	0,037	0,02
Ca	0,03	0,02	НН
Fe	0,023	НН	0,005
S	0,097	0,047	0,022
Ni	0,004	НН	0,007
V	НН	НН	НН

НН - не найдено. Содержание в исходном гудроне ванадия – 0,1811%, никеля -0,1034%

На основании данных рентгенофазового состава гудрона (таблица 6) выявлено, что после термогазохимической обработки композиционными составами, содержащими активированные сплавы алюминия Раu-85 в пробах гудрона не найдены ванадий и никель. По-видимому, в процессе обработки происходит разрушение металлопорфириновых структур и экстрагирование цветных металлов растворителем.

Таким образом, показано, что с применением композиционных составов, содержащих энергоаккумулирующие вещества на основе активированного сплава алюминия можно значительно снизить содержание серы и цветных металлов в гудроне.

4 Раздел охраны труда и техники безопасности

Основные направления государственной политики в области безопасности охраны труда указаны в ст. 179-190 Трудового кодекса Республики Казахстан от 23 ноября 2015 года № 414-V (с изменениями и дополнениями от 01.01.2017) [44]

Требования по безопасности и охране труда устанавливаются нормативными правовыми актами Республики Казахстан и должны содержать правила, процедуры и нормативы, направленные на сохранение жизни и здоровья работников в процессе их трудовой деятельности.

Данная работа была выполнена в соответствии со всеми требованиями по безопасности и охране труда, устанавливаемые нормативными правовыми актами Республики Казахстан.

Полностью безопасных и безвредных производственных процессов не существует. Задача охраны труда – свести к минимуму вероятность поражения и заболевания работающего с одновременным обеспечением комфорта при максимальной производительности труда.

Таким образом, задачей охраны труда является выполнение комплекса мероприятий правового, организационного, технического и санитарно-гигиенического характера, направленных на обеспечение здоровых и безопасных условий труда на производстве.

Работа выполнена в нефтехимической лаборатории «Унат». В данной лаборатории при работе и проведении испытаний соблюдались все правила и учитывались все ГОСТ нормативные документы, регулирующие безопасную работу в лаборатории.

4.1 Пожарная безопасность

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

Поскольку в ходе работы используется электрооборудование, то велика вероятность образования электрических зарядов, источниками которых может быть неисправное электрооборудование, курение, применение открытого огня. Возникновение электрических зарядов представляет серьезную пожарную опасность, так как их накопление при определенных условиях может привести к искровому разряду. Если энергия искрового разряда будет превышать минимальную энергию зажигания горючих сред, используемых при работе, то возможно возникновение пожара или взрыва [45].

Лаборатория обеспечена средствами пожаротушения, к которым относятся пенные огнетушители (ОХП-10, ОВП-10, ОУ-8, ОП-10), асбестовое волокно, сухой песок, а также вода. Для тушения ЛВЖ и ТЖ применяется углекислотный огнетушитель или химический пенный ОХП-10.

Тушение электроустановок под напряжением производится с помощью ОУ-2 (не допускается тушить водой, ОХП-10).

В случае возникновения в лаборатории загорания и как следствие – пожара, необходимо выключить газ, вентиляцию, электроэнергию, вынести из помещения опасные вещества, сообщить о возникновении пожара и приступить к ликвидации загорания. Для сигнализации о пожаре установлены датчики ДТЛ. Необходимо провести эвакуацию людей из здания, которая условно подразделяется на три этапа:

- движение людей от наиболее удалённого места их постоянного пребывания до эвакуационного выхода;
- движение людей от эвакуационных выходов из помещения до выходов наружу (движение по коридорам или лестницам);
- движение людей от выходов из загоревшегося здания и рассеивание их по территории предприятия.

4.2 Хранение реактивов. Химическая устойчивость

Опасные вещества – это естественные или искусственные материалы (в том числе и подготовка материала), существующие в твердой, жидкой и газообразной форме, которые могут причинить вред здоровью человека или окружающей среде [46].

Высшим приоритетом в процессе контроля рисков, связанных с опасными веществами, является уменьшение источника, т.е. необходимо избегать или сокращать необходимость использования опасных веществ. Выбор подходящих мер контроля при хранении и перевозке опасных веществ всегда должен основываться на нормативных санитарных документах Республики Казахстан.

Работа выполнялась в нефтехимической лаборатории «УНАТ».

В ходе работы были использованы пожароопасные и токсичные вещества, а также электрооборудование. Для обеспечения безопасности условий труда необходимо знание пожароопасных и токсичных свойств веществ и материалов, мер защиты и средств первой помощи, правил работы на электрооборудовании [46].

Хранение реактивов следует систематизировать по их классам: неорганические вещества - простые вещества (металлы и неметаллы); оксиды, основания, соли (расставлять по катионам); органические вещества (расставлять по алфавиту). Кислоты хранить отдельно. Над каждым классом реактивов должна быть надпись.

Должны быть приняты меры по обеспечению порядка и чистоты в лаборатории. При необходимости, должны быть разработаны специальные процедуры (в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000) [46].

Следующая таблица содержит примеры несовместимых реактивов (таблица 9):

Таблица 9 – Правильное хранение реактивов

РЕАКТИВ	ИЗБЕГАТЬ КОНТАКТА С
уксусная кислота	хромовая кислота, азотная кислота, гидроксильные соединения, этиленгликоль, хлорная кислота, перекиси, перманганаты
ацетон	смеси концентрированной азотной и серной кислоты
ацетилен	хлор, бром, медь, фтор, серебро, ртуть
безводный аммиак	ртуть, хлор, гипохлорит кальция, йод, бром, фтористоводородная кислота
нитрат аммония	кислоты, металлический порошок, легковоспламеняющиеся жидкости, хлораты, нитриты, сера, тонко диспергированные органические или горючие вещества
анилин	азотная кислота, перикись водорода
углерод (активный)	гипохлорит кальция, все окислители
четырёххлористый углерод	натрий
хлорат	соли аммония, кислоты, металлический порошок, сера, тонко диспергированные органические или горючие вещества

Таблица составлена в соответствии ГОСТ 3885-73 и ГОСТ 12.4.019-75 [45-46].

Лаборатория должна контролировать и регистрировать условия окружающей среды в соответствии с техническими требованиями, методиками и процедурами, если они влияют на качество результатов.

В Лаборатории «Унат» при работе и проведении испытаний соблюдались все правила и учитывались все ГОСТ нормативные документы, регулирующие безопасную работу в лаборатории.

5 Раздел экологии

Современный научно-технический прогресс во всем мире непосредственным образом связан с глобальным использованием природных ресурсов.

Химическая экология – раздел экологии, изучающий последствия прямого и побочного воздействия на окружающую среду химических веществ и возможные пути уменьшения их отрицательного влияния [47]

Химическое загрязнение – изменение естественных химических свойств воды за счет увеличения содержания в ней вредных примесей как неорганической, так и органической природы.

Экология - наука о взаимодействиях живых организмов и их сообществ между собой и с окружающей средой.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) – утверждённый в законодательном порядке санитарно-гигиенический норматив. Под ПДК понимается такая концентрация химических элементов и их соединений в окружающей среде, которая при повседневном влиянии в течение длительного времени на организм человека не вызывает патологических изменений или заболеваний, устанавливаемых современными методами исследований в любые сроки жизни настоящего и последующего поколений.

При выполнении работы мы использовали большие количества легковоспламеняющихся (ЛВЖ) и горючих (ГЖ) жидкостей, в основном органические растворители. Критерием деления на ЛВЖ и ГЖ является температура вспышки.

Температура вспышки – наименьшая температура горючего вещества, при которой пары над поверхностью горючего вещества способны вспыхивать при контакте с открытым источником огня; устойчивое горение при этом не возникает. К ЛВЖ относятся жидкости, смеси жидкостей, а также жидкости, содержащие твердые вещества в растворе или суспензии, которые выделяют легковоспламеняющиеся пары, имеющие температуру вспышки в закрытом тигле 61°C. Легковоспламеняющиеся жидкости, к которым отнесены жидкие вещества и изделия, содержащие вещества этого класса, которые имеют давление пара при температуре 50°C не более 300 кПа и не являются полностью газообразными при температуре 20°C и нормальном давлении 101,3 кПа. Классификация ЛВЖ приведена в таблице 7.

Таблица 7 – Классификация ЛВЖ по степени опасности

Разряд	Температура вспышки, °С	
	в закрытом тигле	в открытом тигле
1 Особо опасные	до -18	до -13
2 Постоянно опасные	от -18 до 23	от -13 до 27
3 Опасные при повышенной температуре	от 23 до 61	от 27 до 66

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам дипломного исследования:

Осуществлен структурно-групповой анализ (гудрона и мазута) ТОО «АНПЗ» и ТОО «ПНХЗ», разработан способ обессеривания ТУВС с использованием композиционных составов, содержащих активированные сплавы алюминия, органические растворители и воду.

Выявлено, что применением композиционных составов, содержащих энергоаккумулирующие вещества на основе активированного сплава алюминия можно значительно снизить содержание серы и цветных металлов в гудроне. Осуществлено сравнительное исследование методов десульфурации термогазохимическим воздействием композиционными соединениями, содержащими ЭАВ в смеси органических растворителей (бензол:толуол = 1: 1) и окислением гудрона каталитическим окислительным составом, содержащим пероксид водорода

По первому способу десульфурация тяжелого углеводородного сырья зависит от соотношения растворителя и сырья. Содержание серы снижается с 1,03% до 0,02% , полная десульфурация, степень обессеривания достигает 98,06%, с применением композиционного состава, содержащего Rau-85, наблюдается при соотношении гудрона к растворителю 1:50.

По второму способу при окислении гудрона смесью пергидроля с гидроокисью натрия степень обессеривания не превышает 16,5%.

Методом рентгенофазового анализа определено содержания металлов и неметаллов в образцах гудрона после ТГХО

На основании данных рентгенофазового состава гудрона выявлено, что после термогазохимической обработки композиционными составами, содержащими активированные сплавы алюминия Rau-85 в пробах гудрона не найдены ванадий и никель, что свидетельствует о том, что в процессе обработки происходит разрушение металлопорфириновых структур и экстрагирование цветных металлов растворителем. Содержание серы снижается в 4,5 раза.

Полнота решений поставленных задач:

Поставленные цели и задачи были полностью решены, так как в результате, нами были проведены полные углубленные анализы методов очистки нефти от серы, анализ данного метода с имеющимися другими, а также описана методика использования нового усовершенствованного вещества – энергетически активных веществ на основе алюминия.

Конкретные рекомендации по изученному объекту исследования:

Сера всегда являлась нежелательным компонентом, которая ухудшала качество товарной нефти. Используя методы обессеривания новыми композиционным и составами содержащими энергоаккумулирующие вещества можно снизить содержание серы в нефтях, тем самым увеличив качество нефтяных продуктов. Одновременно с этим можно было бы решить проблему с утилизацией и использованием полученной серы для других отраслей экономики Республики Казахстан.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Список книг и монографий

2. Баженова О.К. Геология и геохимия нефти и газа: учебник для вузов / О.К. Баженова, Ю.К. Бурлин, Б.А. Соколов, В.Е. Хаин; под общ.ред. Б.А. Соколова.- М.: Изд-во МГУ, 2000.- 384с.
3. Основы химии нефти. Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. / Учебное пособие, Изд-во УГНТУ - Уфа, 2002. - 109 с.
4. Соскин Д.М., Грибков В.В., Слатвинский– Сидак Н.П. и др./Химия и технология топлив и масел. – 1988. – №4. – С. 5–7.
6. Воейков Д. И., Канонников И. И., Менделеев Д. И. Гудрон // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона : в 86 т. (82 т. и 4 доп.). — СПб., 1890—1907.
7. Сергиенко С. Р., Высокомолекулярные соединения нефти, 2 изд., М., 1964. С 233-235.
9. Баженова О.К. Геология и геохимия нефти и газа [Текст] : учебник для вузов / ,О.К. Баженова, Ю.К. Бурлин, Б.А. Соколов, В.Е. Хаин; под общ.ред. Б.А. Соколова.- М.: Изд-во МГУ, 2000.- 384с.
14. Сираев И. Н. Нефтегазовое дело, 2011. №. 5. С. 318-322.
15. Кривцов Е. Б., Головкин А. К. Нефтепереработка и нефтехимия, 2011. № 1. С. 3-7.
22. Н. С. Ахметов. Общая и неорганическая химия / Рецензент: проф. Я.А.Угай. — Москва: Высшая школа, 1981. — Т. 1. — 672 с.
24. Энциклопедический словарь юного химика / Сост. В. А. Крицман, В. В. Станцо. — Педагогика. — М., 1982. — 368 с.
25. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители. — М.: Издательство, 1958.
26. Пучков Н. Г., Забрянский Е. И., Малявинский Л. В. Товарные нефтепродукты, их свойства и применение. Справочник / Под ред. Пучкова Н. Г. — М.: Химия, 1971. — 414 с
27. Пучков Н. Г., Забрянский Е. И., Малявинский Л. В. Товарные нефтепродукты, их свойства и применение. Справочник / Под ред. Пучкова Н. Г. — М.: Химия, 1971. — 414 с.
28. ГОСТ 18188-72 – Растворители марок 645, 646, 647, 648 для лакокрасочных материалов. Технические условия (с Изменениями N 3-7).
30. Ляпина Н. К. // Успехи химии.— 1982.— Т.51, №2.— С:332.
31. Никитина Т. С, Ляпина Н. К.,Бродский Е. С., Берг А. А., Улендеева А. Д. // Нефтехимия.— 1991.— Т. 31, №6.— С. 754.
32. Оаз С. Химия органических соединений серы. — М.: Химия, 1975. — 512 с.
33. Беленький Л. И., Гулятья В. П., «Химия гетероциклических соединений», 1981, № 6, с. 723—43.
34. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. — М.: Химия, 2013. – 496 с.

41. Байков Д. И. и др. Свариваемые алюминиевые сплавы. — Л.: Судпромгиз, 1959.

Список периодических изданий

1. Соркин Я. Г. Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды.— М.: Химия, 1975.— 296 с.
5. Wenbo Wang, Shujun Wang, Yuanhao Wang, Hongyan Liu, Zhenxin Wang. *Fuel Proc. Technol.* 2007. Vol. 88. pp. 1002-1008.
8. Энглин Б. А. Применение жидких топлив при низких температурах, 3 изд., М., 1980. С 443-448.
12. Кужаева А. А., Берлинский И. В. (Российская Федерация). Способы окислительного обессеривания нефтепродуктов, 2016. С 1-2.
13. Ali M .F., Al-Malki A., El-Malki A., El-Ali B., Martinie G., Siddigiu M. N. *Fuel*, 2006. Vol. 85. № 10- 11. pp. 1354-1363.
16. Gopakumar, S.Th. Bio-oil Production through Fast Pyrolysis and Upgrading to «Green» Transportation Fuels // Auburn University, Alabama. – 2012. –196 p.
18. Electrochemical studies of the oxidation of sterically hindered pyrroles and thiophenes / P. Audebert, L. Guard, An M. Nguyen Dinh et al // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996. – Vol. 407. – P. 169–173.
19. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья. // *Росс. Хим. Журнал.* - 2008. - Т. LII. - С. 32-40.
20. Р.Е. Липантьев, Казань-2014./ Диссертация на тему: Обессеривание мазута методом электродугового воздействия в системах топливopодготовки.
29. ГОСТ 9965 76. Нефть. Технические условия.— 1976.— 18 с.
35. Frederick Guthrie. XIII.—On some derivatives from the olefines (англ.) // *Quarterly Journal of the Chemical Society of London.* — 1860. — Vol. 12, no. 1. — P. 109—126.
36. Рудяков Е.В. и др. Система оценки качества топлива, масел и специальных жидкостей. - Иркутск: Изд-во Иркутского гос.техн.университета, 2013. -56 с.
37. Применение энергоаккумулирующих веществ в качестве альтернативного топлива для газотурбинных установок/ Ю.С.Кустарев, В.В.Кузнецов, Е.К. Ащеульников, К.П. Родькин // *Известия МГТУ «МАМИ»* - 2008. - № 1(5) - С.62-66.
38. Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование.- Киев: Наук.думка, 1980. -240с.
39. С.П. Мунтян, Г.Ф. Володина, Д.З. Грабко, В.Ф. Житарь Алюминиевый сплав для генерирования водорода из воды
40. Ma C., Zhou A., Song C. *Catal. Today*, 2007. Vol. 123. № 1-4, pp. 276-284.
42. Nabidollaev С. Е., Г. И. Бойко, Сармурзина Р. Г. Любченко П. Н., м. Eleubekov К. Е. А. Vimuratov, Д. Кенесова К., Шайхутдинов Е. М. Деметаллизации ТДО ТОО «ПНХЗ» с использованием энергоаккумулирующих веществ. - Алматы: Казак Университет, 2018.
45. Тронов В.П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и

борьба с ними. - М.: Недра, 1970.192 с.

46. Гуськов И. А., Гильманова Д.Р. Оценка эффективности некоторых методов применяемых для удаления АСПО. Тезисы докладов. Часть 1 секции 1-4.-М.2010.

56. Каменщиков Ф.А. Удаление АСПО растворителями – М.: Химия, 2008. – 384 с.

Список ссылок в интернете

10. Основные технические характеристики мазута. [Электронный ресурс] / Информационный доступ: <http://studall.org/all-27496.html>. Дата посещения: 12.02.19

11. Мазут (Mazut) – это. Публикация на сайте. [Электронный ресурс] / Информационный доступ: http://forexaw.com/TERMs/Raw_materials/Energy/1798. Дата посещения: 12.02.19

17. Способы обессеривания нефти [Электронный ресурс] / Информационный доступ: www.globecore.ru. Дата посещения: 19.01.19

21. Физико-химические свойства нефти: [Электронный ресурс] / Информационный доступ: www.neftok.ru. Дата посещения: 15.02.19

23. Производство серной кислоты: [Электронный ресурс] / Информационный доступ: www.nemchemistry.ru. Дата посещения: 30.03.19

43. Спичак, Ю. Н. Защита водной среды от загрязнения нефтепродуктами/ Ю. Н. Спичак, И. Ю. Костив, В. Ф. Головчак и др. – 2010. – Вип. 1. – С. 124–128. – [Электронный ресурс] / Информационный доступ: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/39701>. Дата посещения: 23.03.19

44. Кодекс охраны труда РК: [Электронный ресурс] / Информационный доступ: www.online.zakon.kz. Дата посещения: 3.04.19

47. Содержание примесей в нефти: [Электронный ресурс] / Информационный доступ: www.dspace.nbuv.gov.ua. Дата посещения: 01.04.19

ОТЗЫВ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на дипломную работу Кеңесовой Даны Қалаубекқызы

специальность 5В072100 – Химическая технология органических веществ

Тема: Использование активированных сплавов алюминия для обессеривания
тяжелого углеводородного сырья

На сегодняшний день наблюдается активное снижение качества нефтяного сырья, нефтепродуктов и повышение экологических требований к ним. Все это обуславливается наличием нежелательных примесей, как серы и металлы, которые встречаются в сырье и сохраняются в продуктах нефтепереработки.

Выполненная Кеңесовой Д. Қ дипломная работа посвящена разработке усовершенствованных методов десульфуризации гудрона нефтеперерабатывающих заводов ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод» и ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» с использованием активированных сплавов алюминия.

Кеңесовой Д. Қ. в работе осуществлен литературно-патентный поиск, разработаны новые композиционные составы, содержащие энергоаккумулирующие вещества на основе активированных сплавов алюминия для более эффективного обессеривания тяжелого нефтяного остатка.

Результаты исследования показали, что новое техническое решение проблемы обессеривания позволяет существенно улучшить качество нефти и нефтепродуктов, а также снизить содержание нежелательных примесей серы с одновременной очисткой нефтепродукта от металлов (ванадия и никеля). Степень обессеривания достигает 98%.

Высокие теоретические знания и умение их применять на практике, понимание особенностей процессов нефтепереработки, а также ответственное отношение к работе позволили Кеңесовой Дане выполнить дипломную работу, отличающуюся своей новизной и актуальностью разработанных новых методов, что в конечном итоге дает эффективные результаты обессеривания тяжелых нефтяных остатков, в отличие от других методов очистки от серы и механических примесей.

При выполнении работы Кеңесовой Даной были освоены методики по анализу серы в гудроне до и после обработки активированными сплавами алюминия, очистке органических растворителей, рентгенофазовый метод анализа механических примесей и др.

По объему, актуальности и новизне проданной работы, считаю, что дипломная работа Кеңесовой Даны достойна высокой оценки.

Научный руководитель
д.х.н., профессор



Бойко Г. И.

Отчет подobia



Университет:	Satbayev University
Название:	«ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ОБЕССЕРИВАНИЯ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»
Автор:	Кеңесова Дана Қалвубекқызы
Координатор:	Галина Бойко
Дата отчета:	2019-05-17 06:46:04
Коэффициент подobia № 1:	17,4%
Коэффициент подobia № 2:	5,4%
Длина фразы для коэффициента подobia № 2:	25
Количество слов:	5 816
Число знаков:	44 117
Адреса пропущенные при проверке:	
Количество заверенных проверок:	34



К вашему сведению, некоторые слова в этом документе содержат буквы из других алфавитов. Возможно - это попытка скрыть позаимствованный текст. Документ был проверен путем замещения этих букв латинским эквивалентом. Пожалуйста, уделите особое внимание этим частям отчета. Они выделены соответственно.
Количество выделенных слов 61

Самые длинные фрагменты, определенные, как подобные

